PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-056780**
(43)Date of publication of application : **01.03.1994**

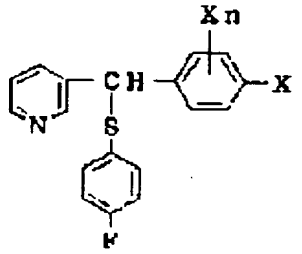
(51)Int.Cl. **C07D213/52**
A01N 43/40

(21)Application number : **04-225341**
(22)Date of filing : **01.08.1992**

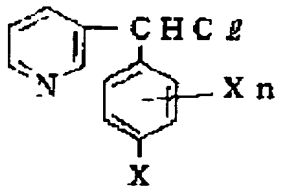
(71)Applicant : **NIPPON BAYERAGROCHEM KK**
(72)Inventor : **KURAHASHI YOSHIO**
KITAGAWA YOSHINORI
WATANABE AKIRA
SAKUMA HARUHIKO

(54) FUNGICIDAL ALPHA-SUBSTITUTED BENZYLPYRIDINES

(57)Abstract:
PURPOSE: To provide a novel compound having an extremely marked action to control the powdery mildew in wheat plants, barley plants or the like.
CONSTITUTION: A compound of formula I (X is A halogen, n is 0, 1), for example, 3-[α-(4-fluorophenylthio)-4-chlorobenzyl] pyridine. The compound of formula I is obtained, for example, by the reaction of a compound of formula II with 4-fluorobenzenethiol in the presence of an acid acceptor such as triethylamine in a solvent such as water or hexane, preferably at 10 to 100° C.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)**公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平6－56780

(43)公開日　平成６年(1994)３月１日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０７Ｄ 213/52				
Ａ０１Ｎ 43/40	１０１	Ｂ 8930－4Ｈ		

審査請求　未請求　請求項の数３(全 6 頁)

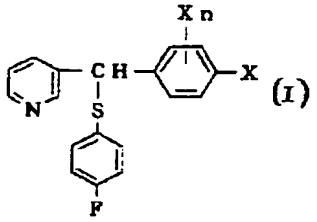
(21)出願番号　特願平4－225341

(22)出願日　平成４年(1992)８月１日

(71)出願人　000232564
日本バイエルアグロケム株式会社
東京都港区高輪４丁目10番８号
(72)発明者　倉橋　良雄
東京都中野区沼袋２－33－２
(72)発明者　北川　芳則
栃木県真岡市荒町1085
(72)発明者　渡辺　亮
栃木県小山市稲葉郷1057－１
(72)発明者　佐久間　晴彦
栃木県小山市駅南町１－５－７
(74)代理人　弁理士　川原田　一穂

(54)【発明の名称】　殺菌性α－置換ベンジルピリジン類

(57)【要約】　（修正有）
【構成】　式（Ｉ）で表わされるα－置換ベンジルピリジン類及び該α－置換ベンジルピリジン類を有効成分として含有する麦類のうどんこ病防除剤。

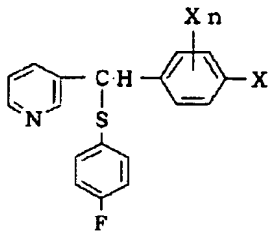


(I)

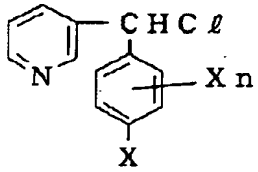
〔式中、Ｘはハロゲンを示し、ｎは０又は１を示す〕
【効果】　式（Ｉ）の化合物は、麦類のうどんこ病に対し、極めて顕著な防除効果を現わす。

1

【特許請求の範囲】
【請求項１】　式
【化１】



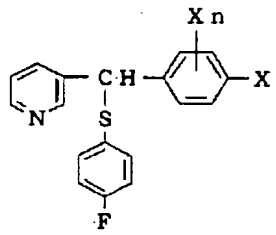
式中、Ｘはハロゲンを示し、そしてｎは０又は１を示す、で表わされるα－置換ベンジルピリジン類。
【請求項２】　Ｘがフルオル、クロル又はブロムを示し、そしてｎが０又は１を示すところの請求項１の化合物。
【請求項３】　請求項１のα－置換ベンジルピリジン類を有効成分として含有する麦類のうどんこ病防除剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、新規α－置換ベンジルピリジン類、その製法及び農園芸用殺菌剤としての利用＊



式中、Ｘ及びｎは前記と同じ、で表わされる化合物と、４－フルオロベンゼンチオールとを反応させることにより得られる。
【０００４】本発明式（Ｉ）の化合物は、強力な殺菌作用を有する。特には、麦類のうどんこ病に対し、極めて高い防除効果を現わす。本発明によれば、式（Ｉ）の化合物は、前掲の米国特許で提案された式に、概念上、包含されるものであるが、本発明式（Ｉ）の化合物群は、これら米国特許に具体的に記載されるものではなく、新規なものであり、そして、驚くべきことには、米国特許に具体的に記載される化合物に比較し、実質的に極めて格別、優れた殺菌作用、具体的には麦類のうどんこ病（Ｅｒｙｓｉｐｈｅ　ｇｒａｍｉｎｉｓ）に対する防除作用を現わす。
【０００５】本発明式（Ｉ）の化合物に於いて、特にその好例は、Ｘがフルオル、クロル又はブロムを示し、そ

2

＊に関する。
【０００２】
【従来の技術】ある種の置換ベンジルピリジン類が、作物用殺菌剤、土壌殺菌剤として、また除草剤として、有用であることは知られている。（米国特許第３，８４９，４２３号、同第４，１１６，６６５号参照）
【０００３】
【発明が解決しようとする課題と手段】下記式で表わされるα－置換ベンジルピリジン類を見い出した。式
【化２】

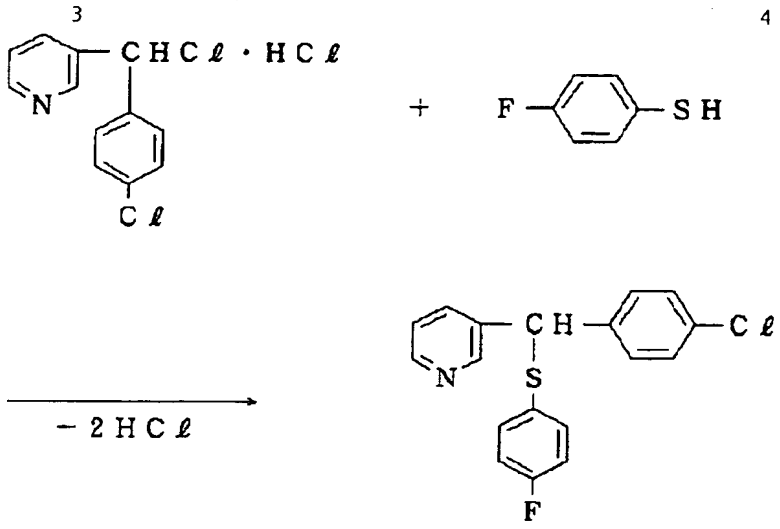


（Ｉ）

式中、Ｘはハロゲンを示し、そしてｎは０又は１を示す。上記式（Ｉ）の化合物は、例えば
ａ）式
【化３】

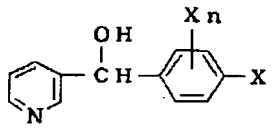
（ＩＩ）

してｎが０又は１を示すところの化合物を示す。そして、本発明式（Ｉ）の化合物の具体例としては、下記のものを示すことができる。
３－〔α－（４－フルオロフェニルチオ）－４－クロロベンジル〕ピリジン、３－〔α－（４－フルオロフェニルチオ）－４－フルオロベンジル〕ピリジン、３－〔α－（４－フルオロフェニルチオ）－４－ブロモベンジル〕ピリジン、３－〔α－（４－フルオロフェニルチオ）－２，４－ジフルオロベンジル〕ピリジン、３－〔α－（４－フルオロフェニルチオ）－３，４－ジクロロベンジル〕ピリジン。
【０００６】製法ａ）に於いて、原料として例えば、α－クロロ－３－（４－フルオロベンジル）ピリジン塩酸塩と、４－フルオロベンゼンチオールとを用いると、反応式は下記で表わされる。
【化４】



【０００７】製法ａ）に於いて、原料の式（II）の化合物は、前記のＸ及びｎの定義に基づいたものを示し、好ましくは、前記式（Ｉ）の好例で示した各定義と同じものを示す。式（II）の化合物は一般には、式

【化５】

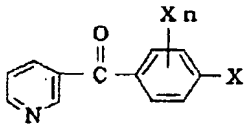


(III)

式中、Ｘ及びｎは前記と同じ、で表わされる化合物にクロロホルム溶媒中で、塩化チオニルを反応させて、塩素化することにより得られる。

【０００８】式（III ）の化合物は、一般には、式

【化６】



(IV)

式中、Ｘ及びｎは前記と同じ、で表わされる化合物をメタノール中で水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより得られる。式（IV）の化合物は、有機化学の分野で公知のものである。製法ａ）に於ける４－フルオロベンゼンチオールは公知のものである。

【０００９】上記製法ａ）の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な有機溶媒を挙げることができる。斯かる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、クロルベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ－ｉｓｏ－プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル－ｉｓｏ－プロピルケトン、メチル－ｉｓｏ－ブチルケトン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、ｉｓｏ－プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ピリジン等をあげることができる。

【００１０】製法ａ）は、酸結合剤の存在下で行うことができ、斯かる酸結合剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩およびアルコラート等や、第３級アミン類例えば、トリエチルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、１，４－ジアザビシクロ〔２，２，２〕オクタン（ＤＡＢＣＯ）、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕ウンデク－７－エン（ＤＢＵ）等を挙げることができる。製法ａ）は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約－２０～約２００℃、好ましくは、約１０～約１００℃の間で実施できる。また、該反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。製法ａ）を実施するに当たっては、式（II）の化合物の塩酸塩１モルに対し、４－フルオロベンゼンチオール約２モル～約４モルを塩基（例えばトリエチルアミン）の存在下で反応させることにより、目的の式（Ｉ）の化合物を得ることができる。

【００１１】本発明の活性化合物は、強力な殺菌作用を示し、実際に、望ましからざる植物病原菌を防除するために使用することができる。本発明の活性化合物は、一般には、殺菌（カビ）剤として、プラスモディオホロミセテス（Ｐｌａｓｍｏｄｉｏｐｈｏｒｏｍｙｃｅｔｅｓ）、オーミセテス（Ｏｏｍｙｃｅｔｅｓ）、キトリディオミセテス（Ｃｈｙｔｒｉｄｉｏｍｙｃｅｔｅｓ）、ジゴミセテス（Ｚｙｇｏｍｙｃｅｔｅｓ）、アスコミセ

テス（Ａｓｃｏｍｙｃｅｔｅｓ）、バシジオミセテス（Ｂａｓｉｄｉｏｍｙｃｅｔｅｓ）及びドイテロミセテス（Ｄｅｕｔｅｒｏｍｙｃｅｔｅｓ）による種々の植物病害に対し、使用でき、特には、麦類のうどんこ病（Ｅｒｙｓｉｐｈｅ　ｇｒａｍｉｎｉｓ）に卓越した防除効果を示す。本発明の活性化合物は、植物病原菌を防除するに必要な活性化合物の濃度において、植物体に対し、良好な和合性を示すため、使用に際しては、植物体の地上部に対しての薬剤処理、台木及び種子に対しての薬剤処理、並びに土壌処理を可能にしている。また、本発明化合物は温血動物に対しても低毒性であって、安全に使用することができる。

【００１２】本発明の活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。そして斯る形態としては、液剤、水和剤、エマルジョン、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤－天然及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤（例えば燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん並びにコイル）、そしてＵＬＶ〔コールドミスト（ｃｏｌｄ　ｍｉｓｔ）、ウオームミスト（ｗａｒｍ　ｍｉｓｔ）〕を挙げることができる。これらの製剤は、公知の方法で製造することができる。斯る方法は、例えば、活性化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希釈剤又は担体、場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて、混合することによって行なわれる。展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒はまた補助溶媒として使用されることができる。

【００１３】液体希釈剤又は担体としては、概して、芳香族炭化水素類（例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等）、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等）、脂肪族炭化水素類〔例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類（例えば鉱油留分等）〕、アルコール類（例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等）、強極性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等）そして水も挙げることができる。液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。固体希釈剤としては、土壌天然鉱物（例えば、カオリン、クレー、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト又は珪藻土等）、土壌合成鉱物（例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等）を挙げることができる。粒剤のための固体担体としては、粉砕且つ分別された岩石（例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等）、無機及び有機物粉の合成粒、そして有機物質（例えば、おがくず、ココやしの実のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等）の細粒体を挙げることができる。

【００１４】乳化剤及び／又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤〔例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル（例えば、アルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリールスルホン酸塩等）〕、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。分散剤としては、例えば、リグニンサルファイト廃液、そしてメチルセルロースを包含する。固着剤も、製剤（粉剤、粒剤、乳剤）に使用することができ、斯る固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー（例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等）を挙げることができる。着色剤を使用することもでき、斯る着色剤としては、無機顔料（例えば酸化鉄、酸化チタンそしてプルシアンブルー）、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量要素を挙げることができる。該製剤は、一般には、前記活性成分を０．１～９５重量％、好ましくは０．５～９０重量％含有することができる。

【００１５】本発明の活性化合物は上記製剤又はさまざまな使用形態において、他の公知活性化合物、例えば殺菌剤（ファンギサイド、バクテリサイド）、殺虫剤、殺ダニ剤、殺センチュウ剤、除草剤、鳥類忌避剤、生長調整剤、肥料及び／又は土壌改良剤を共存させることもできる。本発明の活性化合物を使用する場合、そのまま直接使用するか、又は散布用調製液、乳剤、懸濁剤、粉剤、ペーストそして粒剤のような製剤形態で使用するか、又は更に希釈して調製された使用形態で使用することができる。そして活性化合物は通常の方法、例えば、液剤散布（ｗａｔｅｒｉｎｇ）、浸漬、噴霧（ｓｐｒａｙｉｎｇ，ａｔｏｍｉｓｉｎｇ，ｍｉｓｔｉｎｇ）、くん蒸（ｖａｐｏｒｉｎｇ）、灌注、懸濁形成、塗布、散粉、散布、粉衣、湿衣、湿潤被覆、糊状被覆又は羽衣被覆で使用することができる。

【００１６】植物体の各部分への処理に際しては、実際の使用形態における活性化合物の濃度は、実質の範囲内で変えることができる。そして一般には０．０００１～１重量％、好ましくは、０．００１～０．５重量％である。種子処理に際しては、活性化合物を種子１ｋｇ当り、０．００１～５０ｇ、好ましくは０．０１～１０ｇ一般に、使用することができる。土壌処理に際しては、作用点に対し、０．００００１～０．１重量％、特には０．０００１～０．０２重量％の濃度の活性化合物を一般に使用することができる。次に実施例により、本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定

されるべきものではない。

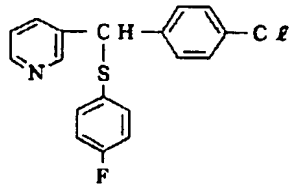
【0017】

【実施例】

製造実施例：

実施例1

【化7】



α－クロロ－3－（4－クロロベンジル）ピリジン塩酸＊

＊塩（2．8g）、4－フルオロベンゼンチオール（1．6g）及びトリエチルアミン（7ml）のクロロホルム溶液を室温下12時間撹拌する。反応溶液を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥する。反応液を濾過し、溶媒を減圧留去すると、目的の3－〔α－（4－フルオロフェニルチオ）－4－クロロベンジン〕ピリジン（2．8g）を得る。

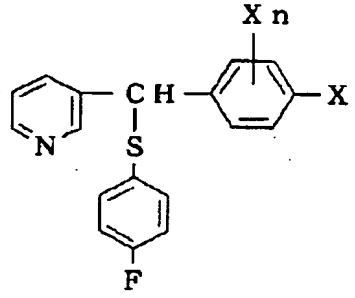
$n_D^{21.5}$ 1．6292

上記実施例と同様の方法により、得られる本発明化合物を第1表に、実施例1の化合物と共に示す。

【0018】

【表1】

第 1 表



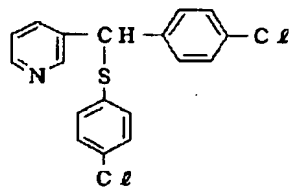
化合物No.	X	Xn	物 性
1	F	—	n_D^{20} 1．6097
2	Cℓ	—	$n_D^{21.5}$ 1．6292
3	Br	—	$n_D^{21.5}$ 1．6412
4	F	2－F	n_D^{20} 1．5966
5	Cℓ	3－Cℓ	n_D^{20} 1．6380

【0019】生物試験例：

比較化合物

【化8】

C－1



（US4，116，665記載）

【0020】実施例2

ポット試験／大麦うどんこ病／予防効果

試験方法

溶 媒：アセトン4．7重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル0．3重量部

水 ：95重量部

噴霧液体中の活性化合物の所望の濃度に対して必要な量の活性化合物を上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を上記の添加物を含む上記量の水で希釈した。

【0021】予防効果を試験するために、一葉期ポット植え大麦に上記活性化合物の希釈液を水滴が十分につくまで噴霧した。乾燥後、大麦にうどんこ病菌（Erysiphe graminis var．hordei）の胞子をふりかけて、接種した。温度21～22℃及び湿度80～90％で供試植物を6日間放置後、植物葉上

のうどんこ病斑の発生を評価した。感染の程度を無処理対照植物の感染の百分率（対照植物の罹病度＝１００％）として評価した。罹病度を測定して下記式により罹病度指数として示した。

【数１】

$$\text{罹病度指数} = \frac{\text{処理区の罹病度}}{\text{無処理区の罹病度}} \times 100$$

即ち、０％は無感染を意味し；１００％は無処理対照植＊物の場合と同程度の感染を表わす。その結果を第２表に示す。

【００２２】

【表２】

第　２　表

化合物No.	有効成分濃度（％）	罹病度指数（％）
1	０．０２５	0
2	０．０２５	0
4	０．０２５	0
5	０．０２５	0
比較		
Ｃ－１	０．０２５	７０

【００２３】

【発明の効果】本発明化合物は、実施例で例示された通り、麦類のうどんこ病に対し、卓越した防除効果を示す。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☑ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.